

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-274718

(43)Date of publication of application : 08.11.1990

(51)Int.Cl.

C08G 59/14

C08G 59/14

C08G 59/40

C09D 5/03

C09D163/00

(21)Application number : 02-056771

(71)Applicant : HOECHST AG

(22)Date of filing : 09.03.1990

(72)Inventor : MARTEN MANFRED

GODAU CLAUS

WALZ GERD

(30)Priority

Priority number : 89 3908031

Priority date : 11.03.1989

Priority country : DE

89 3936973

07.11.1989

DE

(54) CURABLE POWDERY MIXTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a curable powdery mixture excellent in mechanical properties and yellowing resistance by using a COOH-containing polyester and a specified epoxy-containing reaction product.

CONSTITUTION: This mixture comprises a COOH-containing polyester, a reaction product having at least two 1,2-epoxy groups and comprising a mixture comprising a compound having at least two 1,2-epoxy groups and having an epoxy equivalent of 160-600 (e.g. bisphenol A epoxy resin), an aromatic dicarboxylic acid (e.g. terephthalic acid) or both this and (cyclo)aliphatic dicarboxylic acid (e.g. tetrahydrophthalic acid), a monocarboxylic acid (e.g. benzoic acid) and/or a monohydric phenol (e.g. phenol) and an optionally cyclic acid anhydride (e.g. tetrahydrophthalic anhydride) and any conventional additives.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

3/5

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-274718

⑤Int. Cl.⁵ C 08 G 59/14 59/40 識別記号 NHF A NHE B NJX 庁内整理番号 8416-4 J 8416-4 J 8416-4 J ※ ⑬公開 平成2年(1990)11月8日 審査請求 未請求 請求項の数 13 (全 15 頁)

⑭発明の名称 硬化性粉末混合物
 ⑰特 願 平2-56771
 ⑱出 願 平2(1990)3月9日
 優先権主張 ⑳1989年3月11日㉑西ドイツ(DE)㉒P39 08 031.5
 ⑳発 明 者 マンフレート・マルテ ドイツ連邦共和国、マインツ、アム・アイスケレル、55
 ㉑発 明 者 クラウス・ゴダウ ドイツ連邦共和国、キードリツヒ、ハルブリッテル・スト
 ラーセ、9
 ㉒発 明 者 ゲルト・ウアルツ ドイツ連邦共和国、ウースバーデン、プフィン グスト
 ボルンストラーセ、99
 ㉓出 願 人 ヘキスト・アクチエン ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム・マイン (番地
 ゲゼルシャフト なし)
 ㉔代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名
 最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称 硬化性粉末混合物
 2. 特許請求の範囲
 1) A) カルボキシ基含有ポリエステル、
 B) 少なくとも二つの1,2-エポキシ基を有する
 B1) 1 分子当たり少なくとも二つの1,2-エポ
 キシ基を含み且つ 160~600 のエポキシ当
 量を有する化合物、および
 B2) 芳香族ジカルボン酸またはそれと、(環
 状) 脂肪族ジカルボン酸、モノカルボン酸
 および/または一価フェノール類より成る
 群から選択された化合物との混合物、およ
 び
 B3) 場合によっては環状酸無水物
 より成る反応生成物および
 C) 場合によっては慣用のあらゆる添加物
 より成る硬化性粉末混合物。
 2) A) の量がA)とB)との合計を基準として50~90
 重量%である請求項1に記載の硬化性混合物。
 3) 成分A)の酸価が15~150 mg(KOH)/g である請

求項1または2記載の硬化性混合物。
 4) A)の分子量 M_n が 600~12,000である請求項
 1~3 のいずれか一つに記載の硬化性混合物。
 5) 成分B)が 300~1,200 のエポキシ当量を有す
 る請求項1~4 のいずれか一つに記載の硬化性
 混合物。
 6) 成分B)が 0.01 ~20 mg(KOH)/gの酸価を有す
 る請求項1~5 のいずれか一つに記載の硬化性
 混合物。
 7) 成分A)およびB)のガラス転移温度が少なくと
 も35℃である請求項1~6 のいずれか一つに記
 載の硬化性混合物。
 8) 反応成分B1) が 160~200 のエポキシ当量を
 有する請求項1~7 のいずれか一つに記載の硬
 化性混合物。
 9) 反応成分B2) が芳香族ジカルボン酸としてテ
 レフタル酸を含有する請求項1~8 のいずれか
 一つに記載の硬化性混合物。
 10) 反応成分B2) 中の(環状) 脂肪族カルボン酸
 として炭素原子数 2~12または炭素原子数 6~

FPC4-
 0205-0310-XX
 04.10.12
 SEARCH REPORT

8 の(環状)脂肪族カルボン酸を用いられてい
請求項 1~9 のいずれか一つに記載の硬化性混
合物。

11) B1) と B2) とから得られる反応生成物 1mol
当たり 0.01~1 mol の環状酸無水物 B3) が用い
られている請求項 1~10 のいずれか一つに記載
の硬化性混合物。

12) 環状酸無水物 B3) として無水コハク酸、無水
フタル酸、 Δ^1 -テトラヒドロフタル酸無水物お
よびヘキサヒドロフタル酸無水物から選択され
たものが用いられている請求項 1~11 のいずれ
か一つに記載の硬化性混合物。

13) 請求項 1 に記載の硬化性混合物によって被覆
された基体。

3. 発明の詳細な説明

[発明の利用分野]

本発明は、硬化性粉末混合物およびそれで被
覆された基材に関する。

[従来技術]

粉末被覆剤は、なかでも金属製家具、例えば

キャンプ用製品、冷蔵庫、庭園用家具および棚
の被覆並びに小さい対象物および、自転車、ミ
シンおよび他の金属製製品の修繕に成形された
部材の塗装に利用される。この様に塗装された
製品の大部分は金属で製造されているが、例え
ば合成樹脂も粉末被覆技術を用いて塗装しても
よい。

他の塗装法に比較して粉末塗装技術は多くの
長所を有している。例えばこの塗装法は溶剤を
用いずに作業でき、それ故に環境を汚染せず且
つ價格的に有利である。この方法は、廃棄物処
理、作業安全性(可燃性の溶剤が存在していな
い)、作業衛生および環境保護に関しても有利
である。更に塗膜の乾燥時間が少ない。塗装し
た製品は焼付炉に直接的に搬入されるので、塗
装工程全体の為に必要とされる時間が短い。

粉末塗装技術は静電気帯電の原理に基づいて
いる。静電気電荷を供給する為に、例えばコロ
ナ法が適している。即ち、この方法によると
粉末被覆剤または粉末は帯電したコロナの通路

- 3 -

を換切ることによって印加される。更に、摩擦
電気の原理によって行われる摩擦電気または
電気運動法もここに挙げられる。

粉末被覆用樹脂として用いられる樹脂は、適
当な硬化剤との組合せて用いられるエポキシ樹
脂、カルボキシル基および水酸基を含むポリエ
ステル樹脂およびアクリル樹脂が代表的である。
樹脂の組合せ、例えばエポキシ樹脂とカルボキ
シル基含有ポリエステル樹脂も使用される。

かかる混成系を加工する場合には、塗膜、特
に白色の塗膜の黄変が起こり得る。黄変は過剰
の温度、延び過ぎた作業時間、焼付作業の遅延
および中断に原因があり得る。これは塗装した
部材および製品の製造において望ましくない廃
棄に結びつき、しばしば価格を高くする。強い
太陽光線に曝される粉末塗装部材および製品も、
特に紫外線の影響下で黄変する傾向がある。

特開昭50-41999号公報(日東電気工業株式会
社)には、少なくとも二つのグリシジル基を分
子中に持つエポキシ樹脂および芳香族ジカルボ

- 4 -

ン酸からのエポキシ重合体の製法が開示されて
いる。この方法では、エポキシ当量当たり 0.2
~0.8 当量の酸が、上記ジカルボン酸とエポキ
シ樹脂との合計重量を基準として 0.001~5 重
量% のトリフェニルホスフィンの存在下に高温
で重合される。無水ヘキサヒドロフタル酸がこ
の反応生成物の硬化剤として開示されている。
[発明が解決しようとする課題]

この種の粉末被覆剤はなかでも機械的性質、
反応性および/または耐黄変性が多くの用途に
あって不十分であるという欠点を有している。

[発明の構成]

本発明者は、カルボキシル基含有ポリエステル
と上記のエポキシ化合物との硬化性粉末混合物
がこれらの欠点を有しておらず且つ特に顕著な
耐黄変性があることを見出した。

従って、本発明は、

- A) カルボキシル基含有ポリエステル、
- B) 少なくとも二つの 1,2-エポキシ基を有する
- B1) 1 分子当たり少なくとも二つの 1,2-エポ

- 5 -

- 152 -

- 6 -

キシ基を含む且つ 160~600 のエポキシ当量を有する化合物、および

B2) 芳香族ジカルボン酸またはそれと、(環状) 脂肪族ジカルボン酸、モノカルボン酸および/または一価フェノール類より成る群から選択された化合物との混合物、および

B3) 場合によっては環状酸無水物より成る反応生成物および

C) 場合によっては慣用のあらゆる添加物より成る硬化性粉末混合物に関する。

成分A)およびB)は、本発明の混合物中に、A)中のカルボキシル基とB)中のエポキシ基および水酸基との当量比が 0.7:1.3、殊に 0.9:1.1であるような量で一般に存在している。多くの場合、成分A)の量は、A)とB)との総量を基準として50~90重量%、殊に65~85重量%であるのが有利である。このようにして、適当な架橋密度が一般に達成される。

成分A)は一般に15~150、殊に30~100 mg/K

- 7 -

水酸基と酸、または酸無水物基との当量比が1:3~1:1.1、殊に1:2.2~1:1.8であるのが一般的である。

成分A1)として有利に使用できる化合物は、10~80、殊に15~40の範囲内の水酸基価、600~10000、殊に2000~8000の分子量 M_n。(ゲル・クロマトグラフィーによって測定)および35~110℃、殊に40~90℃の軟化点(示差熱分析によって測定)を有するものである。適する例には水酸基含有ポリエステル、ポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリアセタール、ポリカルボナートおよびポリエステルアミドがある。線状でも枝分かれしていてもよいポリエステルが特に有利である。

この種の水酸基含有ポリエステルには、例えば多価、殊に二価および、場合によっては追加的に三価のアルコール類と多塩基性、殊に二塩基性カルボン酸との反応生成物である。相応するポリカルボン酸無水物または、炭素原子数 1~6 の一価アルコールの相応するポリカルボン

酸無水物/ε の酸価および35℃より低くない、殊に40~60℃のガラス転移温度を有している。分子量 M_n。(数平均:標準としてポリスチレンを用いてゲル・クロマトグラフィーによって測定)は一般に 600~12000、殊に2000~8000である。カルボキシル基は、線状でもまたは枝分かれしていてもよい分子鎖の末端にあるのが有利である。A)の末端基は一般に70重量%より多く、殊に90重量%より多くがカルボキシル基であり、鎖末端は専ら平均 2以上のカルボキシル基、特に無水カルボキシル基を有している。

成分A)の 200℃での熔融粘度は一般に 1000~8000、殊に2000~6000 mPas である。

成分A)の製造は公知の方法で一段階法でまたは好ましくは、例えばドイツ特許出願公開第2,163,962号明細書に記載されているように二段階法で、適当なポリオールA1)と適当なポリカルボン酸またはその誘導体、特に酸無水物A2)と反応させることによって実施する。成分A2)はここでは過剰に用いる。A1)とA2)との比は、

- 8 -

酸エステルまたはこれらの混合物を、遊離ポリカルボン酸の代わりにポリエステル製造に用いてもよい。この反応はまた慣用のエステル化触媒の存在下に行ってもよい。ポリカルボン酸は脂肪族-、脂環式-、芳香族-および/または複素環式の種類でもよく、場合によっては例えばハロゲン原子で置換されていてもおよび/または無置換であってもよい。

かゝるカルボン酸およびその誘導体の例には、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバジン酸、フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、フタリシアン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラクロロフタル酸無水物、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、グルタル酸無水物、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、二量体化したおよび三量体化した脂肪酸、場合によってはこれらと単量体の不飽和脂肪酸、例えばオレイン酸との混合状態、ジメチル・テレフタレートおよびビスグリコール

テレフテレートがある。

適する多価アルコールの例には、エチレングリコール、1,2-および1,3-プロピレングリコール、1,4-および2,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、キニトール、マンニトールおよびソルビトール、メチルグリコシド、またジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールおよびより高級なポリエチレングリコール、ジプロピレングリコールおよびより高級なポリプロピレングリコール並びにジブチレングリコールおよびより高級なポリブチレングリコールがある。ラクトン類、例えばε-カプロラクトンからまたはヒドロキシカルボン酸、例えばω-ヒドロキシカプロン

酸から誘導されるポリエステルも用いることができる。

成分A2)の例には特にトリメリット酸無水物(TMA)およびピロメリット酸無水物または無水マレイン酸と例えばビペリレンとの付加生成物がある。

本発明に従って用いるのに適する他のカルボキシル基含有ポリエステルA)は例えばドイツ特許3,618,355号明細書およびドイツ特許出願公開第2,163,962号明細書および同第2,618,729号明細書に開示されている。

本発明に従って用いられるエポキシ化合物B)は分子当たり平均して少なくとも二つのエポキシ基を有している。エポキシ当量は一般に300~1200、殊に400~800、特に450~700であり、一方酸価は多くの場合0.01~20、殊に0.01~2 mg(KOH)/gである。更にエポキシB)は500~10000、殊に800~3000の平均分子量(数平均;ゲル-クロマトグラフィーによって測定)を有している。原料成分B1)、B2)および場合

- 1 1 -

によってはB3)およびそれらのモル比およびB)の分子量次第で、これらのエポキシ化合物は少なくとも20℃、好ましくは少なくとも35~60℃のガラス転移温度(T_g)を有する固体である。

エポキシ化合物B)の製造は、公知の方法において、化合物B1)をB2)に従う酸または酸混合物と、例えば各成分を酸素の不存在下に好ましくは触媒の存在下に100~250℃、殊に140~180℃の温度で数時間加熱することによって反応させて行う。

成分B3)を同時に用いる場合には、この製法は一般に二段階で実施する。その第一段階は、上記のように最初に実施し、その際に20mg(KOH)/gより低い、殊に2mg(KOH)/gより低い酸価の生成物を得ようとする。次いで第二段階で、B1)とB2)との反応生成物を環状酸無水物B3)と、酸素の不存在下に100~200℃、殊に120~160℃の温度で各成分を数時間、5mg(KOH)/gより低い、殊に2mg(KOH)/gより低い酸価が達成されるまで加熱することによって反応させる。

- 1 3 -

- 1 2 -

成分B1)として本発明で用いる1,2-エポキシ化合物は分子当たり平均少なくとも二つの1,2-エポキシ基を有する。従ってこれらもポリエポキシ化合物であり、一般に少なくとも10℃のガラス転移温度を有している。これらは飽和していても不飽和であってもよく、脂肪族、脂環式、芳香族および複素環式でもよい。これらは水酸基も有していてもよい。更にこれらは、混合-または反応条件のもとで妨害に成る副反応をもたらさない置換基、例えばアルキル-またはアリール置換基、エーテル基等を有していてもよい。

かゝるポリエポキシ化合物B1)には、例えば多価フェノールから、例えばレゾルシノールから、ハイドロキノンから、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタンから、ジヒドロキシジフェニルメタンの異性体混合物(ビスフェノールF)から、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチル-ジフェニルメタンから、4,4'-ジヒドロキシジフェニルジメチルメタン(ビスフェノールA)から、

4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタンから、4,4'-ジヒドロキシジフェニルシクロヘキサンから、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルプロパンから、4,4'-ジヒドロキシジフェニルから、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンから、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタンから、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス-(4-ヒドロキシ-第三ブチルフェニル)-2,2-プロパン、ビス-(2-ヒドロキシナフチル)メタン、1,5-ジヒドロキシナフタレンおよびビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルから誘導されるもの、更に上記の化合物の水素化、塩素化、および臭素化生成物からおよびノボラック(即ち、酸性触媒の存在下に一価または多価フェノール類とアルデヒド類、特にホルムアルデヒドとを反応させて得られる反応生成物)から誘導されるものがある。

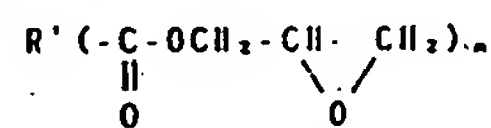
多価アルコールのポリグリシジルエーテル類も成分B1)として適している。多価アルコール

の例にはトリメチロールプロパンおよびビス

(4-ヒドロキシ-シクロヘキシル)-2,2-プロパンがある。

グリシジル基を持ち且つ成分B1)との相容性のある固体アクリレート樹脂、例えばグリシジル-メタクリレートを基礎とする適当な重合体も考慮すべきである。

成分B1)として用いるのに適する他の化合物には、式



1 式中、R'は炭素原子数40まで、殊に10までの線状のまたは枝分かれした飽和または不飽和の炭化水素基または置換されたまたは非置換のフェニル基であり、そして

nは少なくとも2、殊に2~5である。1

で表される(ポリ)グリシジルエステルの如き化合物がある。ポリカルボン酸のかゝるポリグリシジルエステルは、エピクロルヒドリンまたはこれに類似のエポキシ化合物と脂肪族、脂

- 15 -

環式、または芳香族ポリカルボン酸、例えば尿酸、アジピン酸、グルタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸および二量体化された脂肪酸とを反応させることによって得られる。有利な例にはジグリシジルテレフタレートおよびジグリシジルヘキサヒドロフタレートがある。

ポリエポキシドB1)として用いるのに適する別の化合物にはトリグリシジル-イソシアヌレートおよび/またはそのオリゴマーおよびトリグリシジル-ウラゾールおよびそのオリゴマーおよび相応する混合物がある。

これらのポリエポキシ化合物は相互の混合状態でも、場合によってはモノエポキシドとの混合状態でも使用でき、その場合には1,2-エポキシ化合物の混合物が少なくとも10℃のガラス転移温度を有しているように注意すべきである。もし更に低いガラス転移温度を持つ1,2-エポキシ化合物を混合物において用いる場合には、それを僅かな量でのみ使用しそして、成分B)のガ

- 16 -

ラス転移温度を少なくとも10℃とする為に、相応する高融点の1,2-エポキシ化合物と組み合わせるしか使用できない。

適するモノエポキシドの例には以下のものがある：

エポキシ化されたモノ不飽和炭化水素(ブチレンオキシサイド、シクロヘキセンオキシサイド、スチレンオキシサイド)、ハロゲン含有エポキシド、例えばエピクロルヒドリン；一価アルコール類(メチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシル、およびドデシルアルコール)のエポキシエーテル；一価フェノール類(フェノール、クレゾール、並びにオルト位またはパラ位で置換されたフェノール類)のエポキシドエーテル類；不飽和カルボン酸のグリシジルエステル、不飽和アルコール類と不飽和カルボン酸類とのエポキシ化エステル並びにグリシドアルデヒドのアセタール類。

適する融点を持つ他のエポキシ化合物は、ハインドブックの "Epoxidverbindungen und Epoxi-

- 17 -

- 155 -

- 18 -

harze(エポキシ化合物とエポキシ樹脂)"、A.M. Paquin、Springer Verlag、ベルリン 1985、第IV章; Lee and Neville, "Handbook of Epoxy Resins(エポキシ樹脂ハンドブック)"、1967、第2章; および Wagner および Sarx, "Lack-kunstharze(塗料用合成樹脂)"、Carl Hanser Verlag (1971)、第174頁以降に記載されている。

有利なエポキシ化合物B1) には、脂肪族または脂環式ポリヒドロキシ化合物のポリ(エポキシアルキル)エーテル類、例えばトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートおよびペンタエリスリトールのそれ; エピハロヒドリン、例えばエピクロルヒドリンと単量体の多塩基性フェノール類、例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ハイドロキノン、レゾルシノール、

ジヒドロキシジフェニル、ジヒドロキシナフレンおよびトリスグリシジル、イソシアヌレートとの反応生成物; 多塩基性フェノール化合物のグリシジルエーテル、例えばフェノールおよび/またはクレゾールとホルムアルデヒドとの縮合によって得られるノボラックおよびレゾール類のグリシジルエーテル類; ポリカルボン酸のポリグリシジルエステル、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステル、ポリエステルから誘導されるポリグリシジルエステル並びに遊離カルボキシル基を持つ化合物。

160~600、殊に160~200の範囲のエポキシ当量を持つ、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとを基礎とするエポキシ樹脂がB1)として特に有利に使用される。

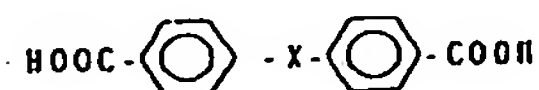
化合物B2)は芳香族ジカルボン酸またはこれらの芳香族ジカルボン酸と(環状)脂肪族ジカルボン酸、モノカルボン酸および/または一価

- 19 -

フェノール類との混合物である。

芳香族ジカルボン酸の例には、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸または種々のナフタレンジカルボン酸、例えば2,6-ナフタレンジカルボン酸があり、テレフタル酸が特に有利である。芳香族ジカルボン酸の混合物も使用できる。

他の適当な芳香族カルボン酸は、



(式中、Xは化学結合、炭素原子数1~6のアルキレン基、OまたはCOである。)

で表される種類のものである。

"(環状)脂肪族"ジカルボン酸という言葉は、相応する脂肪族または脂環式酸並びにそれらの混合物を含むことを意味している。

脂肪族基が一般に1~20、殊に2~12個の炭素原子より成る脂肪族ジカルボン酸の例には、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸およびドデカン二酸がある。

- 20 -

脂環式基が多くの場合5~12、殊に6~8個の炭素原子より成る適する脂環式カルボン酸の例には、種々のシクロヘキサンジカルボン酸異性体、ヘキサヒドロフタル酸およびテトラヒドロフタル酸である。

一般に3~20、殊に3~12個の炭素原子より成る適するモノカルボン酸の例には、安息香酸、 α -および β -ナフトエ酸、 o -、 m -および p -トルイル酸、アニス酸およびベラトリム酸がある。また、分岐したまたは直鎖状の脂肪族モノカルボン酸、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリン酸、ステアリン酸、イソオクタン酸、イソノナン酸、またはヒドロキシモノカルボン酸、例えばグリコール酸、乳酸およびジメチロールプロピオン酸もある。

多塩基性フェノール類は単核または多核である。例えばフェノール、 o -、 m -および p -クレゾール、キシレノール類、グワイアコール、チモール、カルバクロール、 α -または β -ナフトール、 p -第三ブチルフェノールおよびこれらの

- 21 -

-156-

- 22 -

類似物がある。

成分B2) が芳香族ジカルボン酸と(環状) 脂肪族ジカルボン酸、モノカルボン酸類および/または芳香族アルコール類より成る混合物であり、これらの化合物の量は芳香族ジカルボン酸は別として、芳香族ジカルボン酸を基準として一般に 0.1~20重量%、殊に 1~5 重量% である。

成分B1) およびb2) は、エポキシドとカルボン酸基との当量比が6:5 ~2:1、殊に 3:2~2:1 であるような量で一般に使用する。もしB3) を同時に使用する場合には、B1) とB2) とから得られる反応生成物 1mol 当たり一般に0.01~1 mol、殊に 0.1~0.4 mol の環状酸無水物B3) を使用する。

通する環状ポリカルボン酸無水物B3) は 4~20、殊に 4~10個の炭素原子より成りそして場合によっては置換基、ハロゲン原子、特に塩素原子、並びにカルボキシル基を有していてもよいものが有利である。これらは(環状) 脂肪族

- 2 3 -

タル酸無水物(ε-クロル- エンド酸無水物)、2モルの無水マレイン酸と1モルの1,4-ビス(シクロペンタジエニル)-2-ブテンとから得られるディールス・アルダー付加物または、無水マレイン酸と共役不飽和脂肪酸、例えば2,4-ヘキサジエン酸(ソルビン酸)、9,11-オクタデカジエン酸(リシン酸)、9,11,13-オクタデカトリエン酸(エレオステアリン酸)、9,11,13,14-オクタデカテトラエン酸とから得られるディールス・アルダー付加物、更に芳香族ポリカルボン酸の酸無水物、例えば無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸または無水ベンソフェノンテトラカルボン酸。しかしながら、他のカルボキシル基を含み融合していてもよい異なる環の所にカルボキシル基がある環状ポリカルボン酸無水物、例えば1,8-ナフタレンジカルボン酸無水物も使用することが可能である。

特に有利なのは、無水コハク酸、無水フタル酸および、ディールス・アルダー付加反応によって安価な石油化学原料から製造できる脂環式

、オレフィン性不飽和、または芳香族ポリカルボン酸から誘導され得る。それらの例には以下のものがある：無水コハク酸、アルケニル-コハク酸無水物、例えばドデシル-コハク酸無水物、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸(メチルマレイン酸無水物)、ジクロロマレイン酸無水物、無水アコニット酸(1-プロペン-1,2,3-トリカルボン酸-1,2-無水物)、トリカルバリル酸無水物(プロパン-1,2,3-トリカルボン酸無水物)、無水イタコン酸(メチレン-コハク酸無水物)、シクロペンタン-テトラカルボン酸無水物、Δ⁴-テトラヒドロフタル酸無水物、4-メチル-Δ⁴-テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、3,6-エンドメチレン-Δ⁴-テトラヒドロフタル酸無水物(ε-ナド酸無水物)、4-メチル-3,6-エンドメチレン-Δ⁴-テトラヒドロフタル酸無水物(ε-メチル-ナド酸無水物)；3,4,5,6,7,7-ヘキサクロロ-3,6-エンドメチレンテトラヒドロフ

- 2 4 -

ジカルボン酸無水物、例えばΔ⁴-テトラヒドロフタル酸無水物またはヘキサヒドロフタル酸無水物である。

カルボキシル基と成分B2) との意図的に促進される反応の為には、例えば以下の化合物が触媒として使用できる：水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、クロム化合物、例えば CrCl₃、CrO₃、クロム；およびアセチルアセトナート；イミダゾール；第四アンモニウムおよびホスホニウム化合物、例えばベンジルトリメチルアンモニウム・クロライド、テトラエチルアンモニウム・クロライド、テトラメチルアンモニウム・クロライド、ベンジルトリメチルアンモニウム・ヒドロキシド、ベンジルドデシルジメチルアンモニウム・クロライド、メチルトリフェニル・ホスホニウム・沃化物、トリフェニル(2,5-ジヒドロキシフェニル)ホスホニウム・ヒドロキシド、エチルトリフェニルホスホニウム・アセテート、トリフェニルエチルホスホニウム・臭化物；並

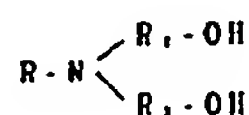
- 2 5 -

- 157 -

- 2 6 -

びに有機ホスフィン、例えばトリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリブチルホスフィンおよびシクロヘキシルオクチルホスフィン；更に芳香族アミン類、例えばN,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジエチル-p-トルイジン；並びにアミン類、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、ベンジルジメチルアミン、ベンジルジエチルアミン、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、N-メチルピペリジン；N-アルキルアミン類、例えばn-ブチルアミン；およびアルカノールアミン類、例えばジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジブチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン；ジ-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)アルキルアミン類、例えばジ-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)-n-ブチルアミン。

式(1)



- 27 -

きる。

粉末塗料分野で一般に用いられる添加物、例えば流れ調整剤、染料、顔料、フィラー、安定剤、架橋反応を促進する為の触媒、可塑剤、追加的硬化剤、追加的硬化性樹脂およびこれらの類似物を成分C)として使用することができる。これらの添加物は粉末被覆用混合物全体を基準として0~50重量%、殊に0.1~40重量%の量で用いる。あらゆる水性またはペースト状添加物は、なかでも、高活性の珪酸との混合状態でマスターバッチとして利用することができる(ドイツ特許第2,202,907号明細書参照)。

成分A)のカルボキシル基と成分B)のエポキシ基との間の反応を促進するのに適する触媒の例には、以下のものがある：ナフテン酸亜鉛、オクタン酸亜鉛、オクタン酸錫、ジラウリン酸ジブチル錫、安息香酸リチウム、水酸化リチウム、塩化錫、塩化亜鉛、チタン、バナジウム、およびジルコニウム。アルコラート、有機カルボンの金属塩、第四アンモニウム塩およびホス

[式中、Rは水素原子、炭素原子数1~18、殊に1~4の直鎖状または枝分かれアルキル基、炭素原子数5~12、殊に5~8の脂環式アルキル基または、-R₁-OHと同じであり；

R₁は追加的に置換基-OR₂を有していてもよい炭素原子数2~6、殊に2または3の直鎖状または枝分かれアルキレン基であり、R₂はR₁または置換されたまたは非置換の芳香族環である。]

で表される化合物である。

この式(1)で表される特に有利な代表例はトリエタノールアミンおよび/またはトリエタノールアミンである。

これらの触媒は、B1)とB2)との合計を基準として0.01~1%、殊に0.05~2%の量で一般に使用する。

B1)、B2)および場合によってはB3)から得られる反応生成物も公知のエポキシ樹脂、例えばビスフェノールAとビスフェノールFとを基礎とするものとの混合状態で使用することがで

- 28 -

ホニウム塩、ホスホン酸の塩、アミン類およびアミド類、ホスフィン類、置換されたまたは非置換の尿素類およびポリウレア類、ピラズロン類、ピリミジン類およびイミダゾールおよびその誘導体。用いられるかゝる触媒の量は、ポリエステルA)を基準として一般に約0.05~5%、殊に約0.1~2重量%である。

市販のアクリレート-オリゴマーを基礎とする流れ調整剤は、成分B)を基準として0.1~4重量%、殊に0.5~2.0重量%の量で添加することができる。

安定剤の例には、斑点分解を防止しそしてピンホールの形成を抑制する芳香族ジケトン類、例えばベンゾインである。これらは、結合剤合計(成分A)+B)を基準として一般に0.1~3重量%、殊に0.2~2重量%の量で用いる。

有機系でも無機系でもよい染料または顔料の例には、二酸化チタンおよび酸化亜鉛がある。勿論、有機染料/-顔料は、それらが硬化温度で安定しており且つ許容できない色変化をもたら

さないように選択するべきである。

適するフィラーの例には石英粉末、珪酸塩、チョーク、石膏およびこれらの類似物がある。

本発明に従って硬化性混合物を製造する為には、成分A)、B)および場合によってはC)を最初に混合しそして熔融状態で均一化する。これは適当な装置中で、例えば加熱可能なニーダー、ダブル-Z-ミキサー、押出機で実施することができる。特に押出機が有利であり、押出温度は、混合物が最大の剪断力に委ねられるように選択すべきである。この操作においては、140℃の上限温度を超えるべきでない。触媒を用いる場合には、成分A)またはB)に触媒を添加するのが有利である。この添加は、例えば成分B)を製造する間に行うこともできる。

均一化した材料を室温に冷却し、適当に予備破砕し、次いで硬化性混合物(粉末被覆剤)に粉砕する。平均粒度は用途目的次第で約40~90 μm であるが、約50 μm であるのが有利である。場合によって存在する90 μm より大きな粒度の

粗粒は分級によって除く。

この方法で製造される粉末被覆剤は適当な基体、例えば金属、木材、ガラス、コンクリート、プラスチック、セラミック等に公知の方法、例えば静電粉末被覆法、流動層塗装法、静電流動層被覆法および希射法を用いて塗布することができる。

粉末被覆剤を上記の方法の一つによって塗布する時、被覆された部分は硬化を行うのに適する期間、一般に10~60分、140~220℃、殊に160~210℃の温度に加熱することによって硬化する。この方法で得られる被覆物は良好な塗料特性、例えば良好な機械的性質、良好な耐薬品性、良好な耐候性、良好な接合性等に特徴がある。それ故に本発明の粉末被覆剤は、耐熱性材料、例えば金属、ガラスおよびセラミックスを被覆するのに特許請求の範囲通している。

[実施例]

カルボキシポリエステル(A)

用いた枝分かれカルボキシルポリエステル樹

- 31 -

脂は第1表に挙げた性質を有している。

エポキシ樹脂(B)

エポキシ樹脂I(比較用)

粉末被覆剤を製造する為の市販のビスフェノールA-エポキシ樹脂は以下の特徴を有している：

エポキシ当量	約 80
粘度 (25℃：ブチルジグリコールに溶解した40%濃度溶液；DIN 53015)	約 500 mPa.s
融点 (DIN 53015 に従う毛管法)	約 70℃
ガラス転移温度	約 50℃

エポキシ樹脂II

製造：

768 g の液状ビスフェノールA-エポキシ樹脂 [エポキシ当量 183 (4.20 Val)] および 232 g のテレフタル酸 (1.40 mol) を、窒素雰囲気下で攪拌下に四つ口フラスコ中で 150℃に加熱する。1 g のトリエタノールアミンを添加し、温度を約 150℃に維持する。6時間後に酸価が約18mg (KOH)/g であり、12時間の全反応時間の後に酸価は10mg (KOH)/g でありそしてフラスコを空に

- 32 -

することによって反応を中止する。

性質：

エポキシ当量：	640
酸価：	10 mg (KOH)/g
粘度 (25℃：ブチルジグリコールに溶解した40%濃度溶液)：	360 mPa.s
ガラス転移温度：	45.4℃

エポキシ樹脂III

製造：

1586 g の液状ビスフェノールA-エポキシ樹脂 [エポキシ当量 183 (8.67 Val)] および 360 g のテレフタル酸 (4.34 Val) を、窒素雰囲気下で攪拌下に四つ口フラスコ中で 170℃に加熱する。2 g のトリエタノールアミンを添加しそして温度を約 170℃に維持する。5時間後に酸価は約 0.3 mg (KOH)/g でそしてエポキシ当量は約 463 である。次いでこの反応生成物を 140℃に冷却しそして54g (0.54 mol) の無水コハク酸を添加する。温度を約 140℃に維持する。1.5時間の反応時間の後に酸価は 0.5 mg (KOH)/g である。更に 0.5時間後に、フラスコを空にすることに

- 33 -

- 159 -

- 34 -

よって反応を中止する。

性質:

エポキシ当量: 555
 酸価(トルエン/エタノール): 0.2mg(KOH)/g
 粘度(25℃: ブチルジグリコー
 ルに溶解した40%濃度溶液): 411 mPa.s
 ガラス転移温度: 40.0℃

エポキシ樹脂IV

製造:

1552gの液状ビスフェノールA-エポキシ樹脂
 (エポキシ当量 183 (8.48 Val))および 352g
 のテレフタル酸(4.24 Val)を、窒素雰囲気
 で攪拌下に四つ口フラスコ中で 170℃に加熱する。
 2gのトリエタノールアミンを添加しそして温度
 を約 170℃に維持する。4時間後に酸価は約
 0.6 mg(KOH)/gでそしてエポキシ当量は約 459
 である。次いでこの反応生成物を 140℃に冷却
 しそして97g(0.64 mol)の無水テトラヒドロ
 フタル酸を添加する。温度を約 140℃に維持す
 る。1.5時間の反応時間の後に酸価は 1.4 mg
 (KOH)/gである。更に 1時間後に、フラスコを

- 35 -

間後に、フラスコを空にすることによって反応
 を中止する。

性質:

エポキシ当量: 613
 酸価(トルエン/エタノール): 0.6mg(KOH)/g
 粘度(25℃: ブチルジグリコー
 ルに溶解した40%濃度溶液): 491 mPa.s
 ガラス転移温度: 47.7℃

エポキシ樹脂VI

製造:

1553gの液状ビスフェノールA-エポキシ樹脂
 (エポキシ当量 183 (8.49 Val))および 352g
 のテレフタル酸(4.24 Val)を、窒素雰囲気
 で攪拌下に四つ口フラスコ中で 170℃に加熱する。
 2gのトリエタノールアミンを添加しそして温度
 を約 170℃に維持する。5時間後に酸価は約0.
 6 mg(KOH)/gでそしてエポキシ当量は約 456で
 ある。次いでこの反応生成物を 140℃に冷却し
 そして94g(0.64 mol)の無水フタル酸を添加
 する。温度を約 140℃に維持する。1時間の反
 応時間の後に酸価は 1.0 mg(KOH)/gである。更

- 37 -

空にすることによって反応を中止する。

性質:

エポキシ当量: 582
 酸価(トルエン/エタノール): 0.5mg(KOH)/g
 粘度(25℃: ブチルジグリコー
 ルに溶解した40%濃度溶液): 541 mPa.s
 ガラス転移温度: 43.4℃

エポキシ樹脂V

製造:

1550gの液状ビスフェノールA-エポキシ樹脂
 (エポキシ当量 183 (8.47 Val))および 380g
 のテレフタル酸(4.58 Val)を、窒素雰
 囲気で攪拌下に四つ口フラスコ中で 170℃に加熱する。
 2gのトリエタノールアミンを添加しそして温度
 を約 170℃に維持する。

5時間後に酸価は約0.4 mg(KOH)/gでそして
 エポキシ当量は約 503である。次いでこの反応
 生成物を 140℃に冷却しそして70g(0.46 mo
 l)の無水テトラヒドロフタル酸を添加する。
 温度を約 140℃に維持する。1時間の反応時間
 の後に酸価は 1.9 mg(KOH)/gである。更に 1時

- 36 -

に 1時間後に、フラスコを空にすることによっ
 て反応を中止する。

性質:

エポキシ当量: 586
 酸価(トルエン/エタノール): 0.7mg(KOH)/g
 粘度(25℃: ブチルジグリコー
 ルに溶解した40%濃度溶液): 638 mPa.s
 ガラス転移温度: 45.9℃

エポキシ樹脂VII

製造:

1536gの液状ビスフェノールA-エポキシ樹脂
 (エポキシ当量 183 (8.54 Val))および 355g
 のテレフタル酸(4.27 Val)を、窒素雰
 囲気で攪拌下に四つ口フラスコ中で 170℃に加熱する。
 2gのトリエタノールアミンを添加しそして温度
 を約 170℃に維持する。5時間後に酸価は約0.
 5 mg(KOH)/gでそしてエポキシ当量は約 460で
 ある。次いでこの反応生成物を 140℃に冷却し
 そして82g(0.53 mol)の無水ヘキサヒドロフ
 タル酸を添加する。温度を約 140℃に維持する。
 1時間の反応時間の後に酸価は 1.8 mg(KOH)/g

- 38 -

である。更に 1 時間後に、フラスコを空にすることによって反応を中止する。

性質:

エポキシ当量: 564
 酸価(トルエン/エタノール): 0.5mg(KOH)/g
 粘度(25℃; ブチルジグリコールに溶解した40% 濃度溶液): 380 mPa.s
 ガラス転移温度: 42.2 ℃

第3a/3b 表に挙げた試験した粉末被覆剤は、カルボキシポリエステル、エポキシ樹脂、顔料および添加物より成る粉末被覆用混合物を第2a/2b 表に挙げた混合比で押出機に掛けることによって製造し、製造方法および粒度分布(平均粒度50 μ m)に関して互いに比較する。押出処理された粉末被覆用混合物を脱脂されたスチール製パネルにコロナ・スプレーガンによって塗布する。塗膜の厚さは50~55 μ m であり、焼付温度は 190と200 ℃である(第3a/3b 表参照)。

試験は記載された処方に従って行った。

黄変傾向は、焼付た塗膜を持つ塗装されたパネルを二つに分けそして二つの内の一つを更に

220℃で30分焼付ることによって測定した。

ΔE 色差は、Lange 社の色調測定装置 Tricolor LFH 3 を用いて、二次焼付してない塗膜との対比で二次焼付した塗膜について DIN G174、CIE-LAB 1976に従って測定した。

- 39 -

- 40 -

第1表

ポリエス テル ¹⁾	酸価 mg(KOH)/g (DIN 53402)	ガラス転移 温度(℃) ²⁾	粘度1200℃、 mPa.s ³⁾	混成物系に適する ポリエステルとエポキシド との混合比(EV ⁴⁾ 700~900)
a)	40 \pm 5	約 52	4000~6000	70 : 30
b)	60 \pm 5	約 52	2000~3500	60 : 40
c)	60 \pm 5	約 52	2000~3300	50 : 50
d)	53 \pm 5	約 55	2200~3500	50 : 50
				60 : 40
e)	約 33	約 52	4000~5500	70 : 30

1) アルフタレート(Alftalat:商標) AN 721(=a))、AN 722(=b))、AN 720(=c))、AN 758(=d))、VAN 02370 (=e))

2) DSC Mettler TA 3000 によって測定 (10℃/分)

3) ICI Cone & Plate Viscometer で測定

4) EV = エポキシ当量

- 41 -

第2a表

粉末被覆用混合物（組成は重量部で示す）

	例 1 実施例	例 2 比較例	例 3 実施例	例 4 比較例	例 5 実施例	例 6 比較例	例 7 実施例	例 8 比較例	例 9 実施例	例 10 比較例
ポリエステル a)	455	455								
ポリエステル b)			385	385						
ポリエステル c)					315	315				
ポリエステル d)							315	315		
ポリエステル e)									490	490
エポキシ樹脂 I		210		280		350		350		175
エポキシ樹脂 II	210		280		350		350		175	
二酸化チタン ¹⁾	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
流れ調整剤 ²⁾	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ベンゾイン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ポリエステルと エポキシ樹脂と の概略比	70/30	70/30	60/40	60/40	50/50	50/50	50/50	50/50	75/25	75/25

1) クロノス(Kronos; 商標) 2160、製造元 クロノスチタン(Kronos Titan)

2) アジトール(Additol; 商標) XL 496、ヘキスト社(Hoechst AG)

- 4 2 -

第2b表

	例 11 実施例	例 12 実施例	例 13 実施例	例 14 実施例	例 15 実施例	例 10 比較例
ポリエステル e)	525	525	525	525	525	490
エポキシ樹脂 I						175
エポキシ樹脂 III	140					
エポキシ樹脂 IV		140				
エポキシ樹脂 V			140			
エポキシ樹脂 VI				140		
エポキシ樹脂 VII					140	
二酸化チタン ¹⁾	300	300	300	300	300	300
流れ調整剤 ²⁾	30	30	30	30	30	30
ベンゾイン	5	5	5	5	5	5
ポリエステルと エポキシ樹脂と の概略比	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	75/25

1) クロノス(Kronos; 商標) 2160、製造元 クロノスチタン(Kronos Titan)

2) アジトール(Additol; 商標) XL 496、ヘキスト社(Hoechst AG)

- 4 3 -

—162—

第3a表

(220℃で30分間、二次焼付した後の塗膜の試験結果)

粉末被覆用混合物	例 1 実施例	例 2 比較例	例 3 実施例	例 4 比較例	例 5 実施例	例 6 比較例	例 7 実施例	例 8 比較例	例 9 実施例	例 10 比較例
焼付条件 (℃)	190	190	200	200	200	190	190	190	200	200
(分)	15	15	15	15	15	15	10	10	10	10
塗膜厚 (μm)	50	50	50	55	55	55	50	55	55	55
光沢 60° DIN 67530 (%)	92	94	97	95	92	99	83	94	96	101
流動性 (i)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ピンホール (i)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
エリクセン試験値 DIN 53156 (mm)	12.2	11.9	10.6	11.4	11.2	11.7	10.9	13.1	12.1	12.8

(i) = 視覚評価、評点は DIN 53230に従う

0 = 非常に良好

5 = 非常に悪い

- 4 4 -

第3a表の続き

粉末被覆用混合物	例 1 実施例	例 2 比較例	例 3 実施例	例 4 比較例	例 5 実施例	例 6 比較例	例 7 実施例	例 8 比較例	例 9 実施例	例 10 比較例
クロスカット試験 DIN 53151 (Gt)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
衝撃試験 (ASTM D 2794)										
前側 (i.p.)	160	160	160	160	160	160	160	160	80	160
底側 (i.p.)	160	160	160	160	160	160	160	160	60	160
ブチルアセテート 試験 3分 (i)	4	4	3	3	3	3	4	4	4	5
キシレン試験 30分 (i)	3	5	0	1	0	1	1	3	4	5
ゲル化時間 180℃ (分)	155	205	305	335	195	190	165	195	315	400
色差 ΔE	1.25	2.39	1.05	2.59	1.20	1.63	1.64	2.90	2.06	3.57

(i) = 視覚評価、評点は DIN 53230に従う

0 = 非常に良好

5 = 非常に悪い

- 4 5 -

—163—

第3b表
(塗膜の試験結果)

粉末被覆用混合物	例 11 実施例	例 12 実施例	例 13 実施例	例 14 実施例	例 15 実施例	例 10 比較例
焼付条件 (℃) (分)	150 170 30 15	150 170 30 15	150 170 30 15	150 170 30 15	150 170 30 15	200 10
塗膜厚 (μm)	50 50	50 50	50 45	70 70	70 65	55
光沢 60° DIN 67530 (Z)	100 100	100 100	98 98	96 97	98 96	101
流動性 (i)	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	2
ピンホール (i)	0 0	0 0	0 0	1 1	1 1	0
エリクセン試験値 DIN 53156 (mm)	13.5 13.5	13.5 13.5	9.5 13.5	13.0 13.3	13.6 13.3	12.8
クロスカット試験 DIN 53151 (Gt)	1 1	1 1	1 1	0 0	0 0	0
衝撃試験 (ASTM D 2794) 前側 (i.p.)	160 160	160 160	40 120	120 120	160 160	160
裏側 (i.p.)	80 140	120 160	16 80	80 100	120 160	160
ブチルアセテート 試験 3分 (i)	4 5	5 5	5 5	5 5	5 5	5
キシレン試験 30分 (i)	5 5	5 5	5 5	5 5	5 5	5
ゲル化時間 180℃ (分)	180	180	250	205	265	400

- 4 6 -

第3b表の脚注:

- (i) = 視覚評価、評点は DIN 53230に従う
- 0 = 非常に良好
- 5 = 非常に悪い

第3a表から、本発明に従う粉末被覆用混合物から得られる塗膜および比較用粉末被覆用混合物から得られる塗膜のエリクセン試験、衝撃試験、光沢、流動性、耐溶剤性等の如き試験において匹敵する結果がもたらされることを知ることができる。しかしながら驚くべきことに、本発明の粉末被覆用混合物からは改善された耐黄変性を持つ塗膜が得られる。本発明の混合物は、塗膜の二次焼付の後に明らかに低いΔE値を示す。即ち、従来技術に従う粉末被覆用混合物から得られる塗膜の場合にある黄変が生じない。

本発明に従う例11~15からは、驚くべきことにそれらの粉末被覆用混合物が従来技術のそれよりも本質的に高い反応性（低いゲル化時間）を示すことが第3a表から判る。

更に第3b表からは、本発明に従う粉末被覆用

混合物から得られる塗膜および比較用粉末被覆用混合物から得られる塗膜のエリクセン試験、衝撃試験、光沢、流動性、耐溶剤性等の如き試験において匹敵する結果がもたらされることを知ることができる。しかしながら驚くべきことに、本発明のエポキシ樹脂Ⅲ~Ⅶが80部のポリエステル樹脂と20部のエポキシ樹脂との粉末被覆用混合物状態で使用できることおよびそれが比較用混合物よりも明らかに低い温度で焼付ることができることが判った。

代理人 江 崎 光 好
代理人 江 崎 光 史

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号
C 09 D 5/03	PNR	7038-4 J
163/00	P J M	8416-4 J

優先権主張 ⑫1989年11月 7 日⑬西ドイツ(DE)⑭P39 36 973.0